

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-170756

(43)Date of publication of application : 09.07.1993

(51)Int.Cl. C07D311/40
C07D311/36

(21)Application number : 03-354486

(71)Applicant : KIKKOMAN CORP

(22)Date of filing : 20.12.1991

(72)Inventor : OBATA AKIO
MATSUURA MASARU

(54) PRODUCTION OF ISOFLAVONE COMPOUND

(57)Abstract:

PURPOSE: To efficiently obtain the subject compound useful as medicines, etc., from an inexpensive raw material according to simple operation by extracting a soy sauce cake, etc., with an organic solvent.

CONSTITUTION: A soy sauce cake or soy sauce oil is extracted with an organic solvent such as ethyl alcohol and the resultant extract is concentrated to dryness, then dissolved in a hydrous alcohol, adsorbed on an adsorbent resin and sufficiently washed with water to elute impurities with a hydrous alcohol of about 20% concentration. The resultant substance is subsequently eluted with a 80% hydrous alcohol to afford the objective compound.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 25.11.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 30.05.2000

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

特開平5-170756

(43) 公開日 平成5年(1993)7月9日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 D 311/40		6701-4C		
311/36		6701-4C		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 3 頁)

(21) 出願番号 特願平3-354486

(22) 出願日 平成3年(1991)12月20日

(71) 出願人 000004477

キッコーマン株式会社

千葉県野田市野田339番地

(72) 発明者 小幡 明雄

千葉県野田市野田339番地 キッコーマン
株式会社内

(72) 発明者 松浦 勝

千葉県野田市野田339番地 キッコーマン
株式会社内

(54) 【発明の名称】 イソフラボン化合物の製造法

(57) 【要約】

【構成】 醤油粕または醤油油を有機溶媒で抽出処理し、イソフラボンアグリコンを得る。

【効果】 安価な原料からイソフラボンアグリコンが効率よく得られる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 醤油粕又は醤油油から有機溶媒でイソフラボン化合物を抽出することを特徴とするイソフラボン化合物の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は醤油の副産物である醤油粕あるいは醤油油を原料とし、大豆に由来するイソフラボン化合物、とくにイソフラボンの非配糖体であるアグリコン類を製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術及び課題】 ダイジン、ゲニスチン、ダイゼイン、ゲニステイン等のイソフラボン化合物は、エストロゲン作用、抗酸化、抗溶血作用、抗菌作用、抗脂血、抗コレステロール作用等のあることが知られており、また最近ではガン細胞の分化誘導作用、ガン遺伝子阻害作用等、制ガン効果も確認され、その有用性が注目されている。そしてイソフラボン化合物のうち制ガン作用等、医薬的な効果は配糖体ではなくダイゼイン、ゲニステイン等のアグリコンが主であることも指摘されている。

【0003】 このようなイソフラボン化合物を得る方法としては、例えば特開昭62-126186号公報記載の方法が挙げられるが、大豆中では95%以上が配糖体として存在しているため、この方法によって得られるイソフラボン化合物は配糖体が主体であり、アグリコンは極めて少量しか得ることはできない。これらを解決する方法として、大豆中のβ-グリコシダーゼの作用により、容易に糖結合を切断しアグリコンへ変換すること等の知見に基づいた、本発明者等による特許出願もある。（特開平1-258669号）

【0004】 本発明者等は医薬的な効果が指摘されているイソフラボンアグリコンの製造法について更に検討を重ねたところ、醤油製造の副産物である醤油粕、醤油油中にはダイジン、ゲニスチン、ダイゼイン、ゲニステイン等のイソフラボン化合物が含まれており、しかもその殆どがダイゼイン、ゲニステイン等のアグリコンであり、これらは有機溶媒で抽出することにより、効率よく得ることができるという知見を得た。

【0005】 本発明はこの知見に基づき完成したものであって、醤油粕又は醤油油から有機溶媒でイソフラボン化合物を抽出することを特徴とするイソフラボン化合物の製造法である。

【0006】

【課題を解決するための手段】 以下本発明を具体的に説明する。本発明の原料となる醤油粕、醤油油は丸大豆、脱皮大豆、脱脂大豆等を原料として製造される通常の醤油製造工程で副産物として得られるものである。これらの原料からイソフラボンアグリコン化合物を抽出するのであるが、その方法は公知の有機化合物抽出方法を用いることができる。

【0007】 例えば醤油油を原料とする場合には醤油油をアルコールに溶解したものを、醤油粕の場合にはアルコール又は含水アルコールでイソフラボン化合物を還流抽出した抽出液を濃縮、乾固させた後含水アルコールに溶解したものを吸着樹脂、例えばYMC-GEL ODS-Aタイプ60-01（株式会社山村化学研究所製）やダイヤイオンHP-20（三菱化成株式会社製）などに吸着させた後、十分水洗し、20%程度の含水アルコールで不純物を溶出させ、次いで80%含水アルコールの溶出により、アグリコン区分を得ることができる。なお、ここで用いられる吸着樹脂は有機溶媒、例えばアルコール系、アセトン系等で洗浄再生が容易であり、繰り返し利用できる。

【0008】 また醤油粕をアルコール又は含水アルコールで抽出し、それを濃縮乾固させ、次いでn-ヘキサンあるいは石油エーテルで脱脂し、その残渣を乾燥後エチルエーテルで抽出してアグリコンを得る方法もある。同様に醤油油の場合、カセイソーダ溶液を加え、加熱して不純な油をケン化し、エチルエーテルで不ケン化物であるアグリコンを抽出することができる。これらの抽出物を蒸留水で中性になるまで洗浄し、減圧、乾固することによりアグリコンを得ることができる。

【0009】 このようにして得られたイソフラボンアグリコンは高速液体クロマトグラフィーで分析したところ、大豆を原料として得られるものと何ら変わるところはないことを確認した。以下に比較例を示す。

【0010】 醤油粕5gに150mlの80%メチルアルコールを加えて3回還流抽出し、それらを合わせて500mlに定容し、その一定量を高速液体クロマトグラフィー（Waters社209D型）にて分析した。また醤油油はエチルアルコールにて1/20に希釈し、その一定量を上記と同様に分析した。結果を表1に示す。なお表中の単位は原料1g当たりのmgである。

【0011】

表1

原 料	ダイジン	ゲニスチン	ダイゼイン	ゲニステイン
脱脂大豆醬油粕	微量	微量	12.3	17.7
丸大豆醬油粕	微量	微量	12.8	14.6
丸大豆醬油油	微量	微量	0.8	5.0
脱脂大豆*	0.6	1.3	0.3	0.3

*J. Agric. Food Chem. Vol. 30 353 (1982)

【0012】表1から明らかなように醬油粕や醬油油中のイソフラボン化合物は殆どがアグリコンであり、その量も脱脂大豆に比べ、醬油粕の場合、ダイゼインで40倍、ゲニステインで50～60倍にも達する。これは大豆中のダイジン、ゲニスチンが醬油醸造中の酵素作用により、ダイゼイン、ゲニステインに変換され、さらに変換によって水に不溶性となり醬油粕及び醬油油に濃縮されたためであると考えられる。

【0013】

【発明の効果】本発明によれば、従来飼料や肥料、あるいは工業用油等の利用に限定されていた醬油粕や醬油油等の醬油醸造副産物から、有機溶媒による抽出という簡単な操作で、医薬的効果のあるイソフラボンアグリコンという有用物質が、効率よく得られるのである。

【0014】

【実施例】以下に実施例を示す。

実施例1

脱脂大豆を原料として製造された醬油の副産物である醬油粕500gを80%メチルアルコールで、3回還流抽

出し、それらを東洋濾紙No.2で濾過しエバポレーターで減圧下、濃縮乾固し精製原料40gを得た。これを少量のエタノールに溶解し合成吸着剤ダイアイオンHP-20（三菱化成株式会社製）を詰めた70mm×100cmのカラムに通して吸着させ、次いで20%のエタノールでフェノール酸等の水可溶性成分を除去したのち80%エタノールで溶出し、これをエバポレーターで減圧乾固してイソフラボンアグリコン区分9.5gを得た。この一部をHPLCで調べたところイソフラボンアグリコンの純度は90%以上であった。

20 【0015】実施例2

丸大豆を原料として製造された醬油の副産物である醬油油300gに0.5Nのエタノール性カセイソーダ5Lを加え還流冷却器を付けて1時間穏やかに加熱しケン化した。ケン化後ジエチルエーテル5Lで3回に分けて不ケン化物を抽出した。抽出物を合わせた後洗浄液のpHが中性になるまで蒸留水で洗浄し、これをエバポレーターで減圧乾固してイソフラボンアグリコン区分1.1gを得た。

30